



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungungsschrift  
⑩ DE 43 32 292 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 32 292.1  
㉑ Anmeldetag: 20. 9. 93  
㉒ Offenlegungstag: 23. 3. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 51/367**  
C 07 C 59/105  
C 11 C 3/00  
// C 07 C 57/02, C 10 M  
129/44, B 01 F 17/00,  
D 06 M 13/207, C 09 D  
167/04, 175/06, C 10 M  
145/22

DE 43 32 292 A 1

㉔ Anmelder:

Harburger Fettchemie Brinckman & Mergell GmbH,  
21079 Hamburg, DE

㉕ Vertreter:

Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,  
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem. ETH  
Dr.sc.techn.; Both, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; van  
Heesch, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gross, U.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Stürken, J., Dipl.-Biol.,  
Pat.-Anwälte, 22607 Hamburg

㉖ Erfinder:

Hellbardt, Siegfried, Dr., 21075 Hamburg, DE;  
Schlandt, Klaus, 21217 Seevetal, DE; Zech, Walter  
H., 22143 Hamburg, DE

㉗ Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren

㉘ Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung mit in situ gebildeter Perameisensäure und/oder Peressigsäure.

DE 43 32 292 A 1



5

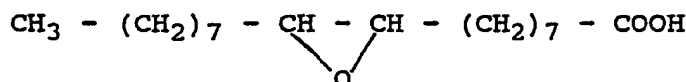


oxidierendes Agens

10



15



20

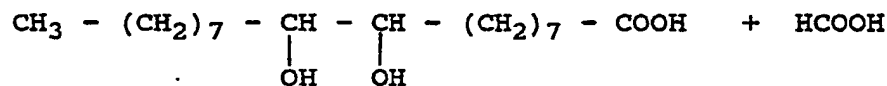


Wasser

25



30



Die folgenden Beispiele erläutern die bevorzugte Ausbildungsweise der Erfindung.

## Beispiel 1

35

## Hydroxylierte Rübölfettsäure

In einem mit Rührwerk, Thermometer und Tropftrichter ausgestatteten 6 Liter Reaktionsgefäß wurden 2500 g Rübölfettsäure mit der Jodzahl 113 vorgelegt und mittels Wasserbadbeheizung auf eine Reaktionstemperatur von 70°C gebracht. Danach wurden unter intensivem Rühren über die gesamte Reaktionsdauer von 11,5 Stunden verteilt 1010 g Wasserstoffperoxid (50%-ig) und 225 g Ameisensäure (85%-ig) in jeweils 7 annähernd gleichen Portionen nacheinander über den Tropftrichter zudosiert. Die während des Prozesses gebildete Reaktionswärme wurde über ein temperiertes Wasserbad geeigneter Größe abgeführt. Das Fortschreiten der Hydroxylierungsreaktion wurde durch Bestimmung der Jodzahl und des Oxirangehalts überwacht. Nach Einstellung einer Jodzahl im Reaktionsgemisch von ca. 2 wurde der Prozeß unterbrochen. Der Oxirangehalt lag zu diesem Zeitpunkt bereits unter 0,1%. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Abklärung des Sauerwassers, mehrmaliges Waschen und Trocknen, wurden für die hydroxylierte Rübölfettsäure die in folgender Tabelle zusammengefaßten Kennzahlen ermittelt.

50

## Beispiele 2—9

## Hydroxylierte Fettsäuren verschiedener Öle

Entsprechend dem Verfahren von Beispiel 1 wurden die Fettsäuren verschiedener Öle hydroxyliert, wobei die in jedem einzelnen Fall anzuwendenden Mengen Wasserstoffperoxid und Ameisensäure auf die jeweilige Jodzahl der eingesetzten Fettsäure abgestellt wurden. Die Kennzahlen der dabei gebildeten Hydroxyfettsäuren sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

60

65

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid über intermediär gebildete epoxydierte Carbonsäuren und säurekatalysierte Ringöffnung durch Wasser.

Diese ungesättigten Carbonsäuren können Fettsäuren sein. Der Begriff Fettsäuren bedeutet vorliegend sowohl Fettsäuregemische mit unterschiedlichen Gehalten an gesättigten und einfach und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren, deren Zusammensetzung durch die Art der als Ausgangsstoffe verwendeten Öle und Fette bestimmt wird, als auch aus derartigen Fettsäuregemischen isolierte einfach und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren.

Die natürlich vorkommenden Öle und Fette (Triglyceride) enthalten im allgemeinen sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren. Manchmal, wenn auch selten, weisen Fettsäuren natürlich vorkommende Öle auch Hydroxylgruppen in den Fettsäureresten auf. Unter den industriell in größerem Umfang genutzten Ölen besitzt nur das Rizinusöl die Eigenschaft, daß dessen dominante Fettsäure, nämlich die Rizinolsäure, sowohl eine Doppelbindung als auch Hydroxylgruppe je Molekül aufweist.

Fettsäuren der obigen Definition dienen als Ausgangsmaterial zur Erzeugung einer Vielzahl technisch wichtiger Produkte. Fettsäuren mit Gehalten an Doppelbindungen und/oder Hydroxylgruppen sind von besonderem Interesse wie z. B. in DE 41 25 031 C1, Seite 2, Zeilen 19 bis 26 angegeben.

Da die hydroxylierten Fettsäuren neben der OH-Funktion auch freie Carboxylgruppen aufweisen ist es möglich, über letztere auch zu wasserlöslichen Produkten zu gelangen, was z. B. im Falle von Lackbindemitteln und Schmierstoffen (Zusatz von Lithiumsalzen der Hydroxyfettsäuren) von besonderem Interesse sein kann. Als Salze mit Aminoalkoholen bilden Hydroxyfettsäuren die Grundlage von Emulgatoren in Textilveredelungsmitte[n] sowie in kosmetischen Präparaten.

Wegen der Anwesenheit von Hydroxyl- und Carboxylgruppen im Moleküle der hydroxylierten Fettsäuren ist eine intermolekulare Veresterung (Polykondensation) zwischen 2 und mehr Molekülen möglich. Hierbei entstehen die sogenannten Estolide, welche in Abhängigkeit vom Kondensationsgrad der Hydroxyfettsäuren noch Säurezahlen zwischen 50 und 100 und Hydroxylzahlen zwischen 100 und 200 aufweisen. Solche Estolide sind interessante Rohstoffe für die Herstellung wäßriger Lackharze, welche einerseits in Kombination mit Harnstoff- und Melaminharzen zu Einbrennlacken verarbeitet und andererseits aber auch mit Polyisocyanaten beim Raumtemperatur zu Lackfilmen vernetzt werden können. Estolide eignen sich auch als Gleitmittel für die formgebende Verarbeitung von PVC und dessen Copolymeren.

Hydroxyfettsäuren, deren Alkalisalze und oligomere Estolide sind ferner vorzüglich geeignet als Korrosionsschutzmittel in Schmierölen und Schmierfetten auf Mineralölbasis.

Die Verwendung von Hydroxyfettsäuren in Form ihrer Ester, Ether und Salze bei der Herstellung von Autoreifen führt zu einer Verbesserung des Steuerungsverhaltens der Reifen.

Von den aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Ölen sind die ölsäurereichen Fettsäuregemische des Sonnenblumenöles und des Öles der Euphorbialathyris von besonderem Interesse.

Fettsäuren mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen je Fettsäuremolekül sind bekannt.

So ist aus US 2 443 280 ein Hydroxylierungsverfahren zur Herstellung von 9,10-Dihydroxystearinsäure bekannt, und zwar durch Umsetzung von Ölsäure mit einer Mischung von Wasserstoffperoxid und Essigsäure sowie katalytischen Mengen einer starken Säure wie Schwefelsäure. Die dabei entstehende Hydroxy-Acetoxy-Stearinsäure wird anschließend durch Verseifung mit folgender Zersetzung zu 9,10-Dihydroxystearinsäure aufgearbeitet.

In DE 41 25 031 ist die Hydroxylierung eines epoxidierten Fettsäuremethylesters und die anschließende Spaltung zur Hydroxyfettsäure beschrieben. Die Hydroxylierung erfolgt dabei durch Umsetzung des epoxidierten Fettsäuremethylester mit Wasser in Anwesenheit von säureaktivierten Tonerden, Silikaten oder Aktivkohlen.

Ferner beschreiben T.M. Luong, H. Schriftman und D. Swern in J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 316-320 (1967) die Herstellung von threo-1,2-Glykolen ausgehend von bestimmten wasserunlöslichen monounsättigten Fettsäuren über intermediäre Epoxide durch in situ Hydratation und Inversion mittels eines Wasserstoffperoxid-Wolframsäure-Oxidationssystems. Dabei wurde das Ausgangsprodukt Ölsäure mit einem Emulgator in Wasser emulgiert und/oder das Wasserstoffperoxid-Wolframsäure-Oxidationssystem 20 Minuten bis 5 Stunden vor Einsatz konditioniert.

In EP 0 025 940 B1 wird die Herstellung einer Dihydroxystearinsäure ausgehend von Ölsäure beschrieben, wobei 1 Mol Ölsäure und 4 Mole Ameisensäure vorgelegt werden und zu diesem Gemisch 1,1 Mole des Oxidationsmittels Wasserstoffperoxid im Verlauf 1 Stunde bei 50°C zugegeben werden. Innerhalb einer weiteren Stunde setzt sich das Reaktionsgemisch vollständig um. Das Umsetzungsprodukt muß mit Natronlauge verseift und anschließend mit konzentrierter Salzsäure gespalten werden, wobei rohe Dihydroxystearinsäure in einer Ausbeute von ca. 95% erhalten wird. Die rohe Säure kann dann durch Umkristallisation aus Ethylacetat in ein Reinprodukt überführt werden.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung hydroxylierter Carbonsäuren verfügbar zu machen, die zwei oder mehrere mittelständige Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen, welches wirtschaftlich und umweltfreundlich verläuft. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung, hydroxylierte Fettsäuren mit zwei oder mehreren in der Regel im Bereich der C-Atome 9 bis 16 stehenden Hydroxylgruppen verfügbar zu machen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren gemäß Hauptanspruch vorgeschlagen. Die Unteransprüche beinhalten bevorzugte Ausbildungsweisen des Verfahrens.

Es ist angesichts des Standes der Technik völlig überraschend, daß man ausgehend von Fettsäuregemischen mit unterschiedlich hohen Gehalten an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren durch geeignete Verfah-

rensführung über intermediär gebildete epoxidierte Fettsäuren und säurekatalysierte Ringöffnung durch Wasser Hydroxyfettsäuren in guter Ausbeute direkt gewinnen kann.

Die säurekatalysierte Ringöffnung des Oxiranrings der intermediär gebildeten epoxidierten Fettsäuren gemäß Erfindung verläuft praktisch vollständig. Die Reaktion benötigt nur geringe Katalysatormengen und verläuft glatt, ohne daß eine aufwendige Nachbearbeitung, wie zum Beispiel in EP 0 025 940 B1 beschrieben, erforderlich ist. Deshalb ist das Verfahren der Erfindung auch als ausgesprochen umweltfreundlich anzusehen, weil praktisch keine Entsorgungsprobleme verursachenden Nebenprodukte entstehen.

Die Ausbeute an reinen Polyhydroxyfettsäuren, bezogen auf die Menge an Fettsäuren der eingesetzten Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische beträgt etwa 70 bis 80%, wobei die Abweichung von der theoretischen Ausbeute durch Bildung von Estoliden zu erklären ist.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber den obigen bekannten Verfahren bestehen insbesondere darin, daß

1. die Polyhydroxyfettsäuren direkt in einem einstufigen Verfahren in hoher Ausbeute von etwa 70 bis 80% erhältlich sind, und daß
2. die benötigte Menge an Säure (Ameisensäure und/oder Essigsäure) beträchtlich geringer ist und dadurch die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wesentlich vereinfacht und schonender gestaltet werden kann.

Diese Vorteile wiegen bei weitem den Nachteil einer geringfügig längeren Reaktionszeit als bei EP 0 025 940 B1 auf.

Zur Durchführung des Verfahrens werden einfach und/oder mehrfach ungesättigte Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuregemische mit unterschiedlichen Gehalten an einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren, deren Zusammensetzung durch die Art der diesen Fettsäuregemischen zugrundeliegenden Ausgangsöle und -fette bestimmt wird, mit einem oxidierenden Agens bestehend aus einem Gemisch von Wasserstoffperoxid (35 bis 98%-ig, vorzugsweise 50%-ig) und Ameisensäure und/oder Essigsäure als organische Säure (80 bis 100%-ig, vorzugsweise 85%-ig) bei Temperaturen von 25 bis 90°C, bevorzugt von 65 bis 80°C, umgesetzt. Bezogen auf die eingesetzte Menge Fettsäure wird das Wasserstoffperoxid (berechnet als 100%-iges Agens) in einer Menge von 1,05 bis 1,3 Mol, vorzugsweise etwa 1,3 Mol je Mol Doppelbindung eingesetzt. Die Menge an Ameisensäure und/oder Essigsäure (berechnet als 100%-iges Agens) im Reaktionsgemisch beträgt 0,3 bis 1,0, vorzugsweise 0,4 Mole je Mol Doppelbindung. Ameisensäure und/oder Essigsäure und Wasserstoffperoxid werden vorzugsweise über die gesamte Reaktionszeit verteilt in jeweils 6 bis 8 Portionen nacheinander zudosiert, um den exotherm verlaufenden Hydroxylierungsprozeß besser kontrollieren zu können. Die während des Prozesses gebildete Reaktionswärme wird über eine intensive Wasserkühlung abgeführt. Das Fortschreiten der Reaktion wird einerseits durch Bestimmung der Jodzahl überwacht, die durch Bildung der epoxidierten Fettsäuren sinkt, und andererseits durch Bestimmung des Oxirangehaltes, der anzeigt, daß die intermediär gebildeten epoxidierten Fettsäuren durch Ringöffnung in die entsprechenden Hydroxylverbindungen umgewandelt werden. Der Prozeß gilt als beendet, sobald die Jodzahl einen Wert von etwa 2 im Reaktionsgemisch erreicht hat. Erfahrungsgemäß sind zu diesem Zeitpunkt die intermediär als Vorläufer der Hydroxylierung gebildeten Epoxidgruppen praktisch vollständig abgebaut. Die gesamte Reaktionszeit beträgt zwischen 6 und 12 Stunden.

Das oxidierende Agens bei der Hydroxylierung von ungesättigten Carbonsäuren ist die aus der Umsetzung von Wasserstoffperoxid und Ameisensäure und/oder Essigsäure resultierende Persäure. Diese Persäure reagiert mit den Doppelbindungen der ungesättigten Carbonsäuren, wobei epoxidierte Carbonsäuren intermediär gebildet werden. Letztere besitzen in saurem Medium eine sehr begrenzte Stabilität, da die Säure (Ameisensäure und/oder Essigsäure) am Epoxidring angreift und diesen öffnet. Das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser, das sich aus zersetztem Wasserstoffperoxid gebildet hat, wird dabei unter Ausbildung von vicinalen Hydroxylgruppen angelagert. Durch die Art der Verfahrensführung wird die Bildung von Polyolformiaten weitgehend unterdrückt.

Die Hydroxylierung einer ungesättigten Fettsäure kann durch folgendes Reaktionsschema dargestellt werden:

TABELLE : Kennzahlen hydroxylierter Fettsäuren auf Basis nativer Öle

Beispiel	Fettsäure-Typ	SZ	VZ	JZ	OHZ	Oxiran %	Viskosität °C / mPa.s	Farbe Gardner
1	Rüböl	138	216	6,5	219	0,05	25 / 13.000	5
2	Euphorbia lath.	138	222	8,2	232	0,19	40 / 1.500	5
3	Sojaöl	156	210	15,3	255	0,55	25 / 23.200	4-5
4	Sonnenblumenöl	140	212	1,0	222	0,33	40 / 3.100	2
5	Tallöl	127	206	6,7	257	0,25	25 / 52.300	4
6	Leinöl	137	219	11,4	237	0,12	40 / 32.200	9-10
7	Fischöl	142	202	6,4	204	0,08	40 / 920	3-4
8	Leindotteröl	136	211	7,0	262	0,16	40 / 12.100	3-4
9	Oliveneröl	148	214	1,4	160	0,06	40 / 900	3-4

SZ : Säurezahl  
VZ : Verseifungszahl  
JZ : Jodzahl  
OHZ : Hydroxylzahl

## Patentansprüche

1. Verfahren zur direkten Hydroxylierung ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung mit in situ gebildeter Perameisensäure und/oder Peressigsäure als organischer Säure bei erhöhter Temperatur von 25 bis

90°C, wobei man die Ameisensäure und/oder Essigsäure in Mengen von 0,3 bis 1,0 Molen je Mol Doppelbindung der ungesättigten Carbonsäure einsetzt und Wasserstoffperoxid mit einer Konzentration von 35 bis 98 Gew.-% verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Oxidation als organische Persäure die Perameisensäure verwendet.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation der ungesättigten Carbonsäuren bei Temperaturen von 65 bis 80°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoffperoxid und organische Säure in mehreren Portionen über den gesamten Zeitraum der Reaktion verteilt der zu oxidierenden Carbonsäure zugesetzt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial Fettsäuregemische pflanzlicher und/oder tierischer Öle und Fette und/oder aus derartigen Fettsäuregemischen isolierte einfach und/oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren einsetzt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial andere olefinische aliphatische Carbonsäuren einsetzt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wasserstoffperoxid in einem molaren Überschuß von 5 bis 30%, bezogen auf den Gehalt an Doppelbindungen, einsetzt.